

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-036628

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

H01L 43/08

G11B 5/39

G11C 11/15

(21)Application number : 10-202922

(71)Applicant : YAMAHA CORP

(22)Date of filing : 17.07.1998

(72)Inventor : HAYASHI TAKAHIRO

HORIAI SUNAO

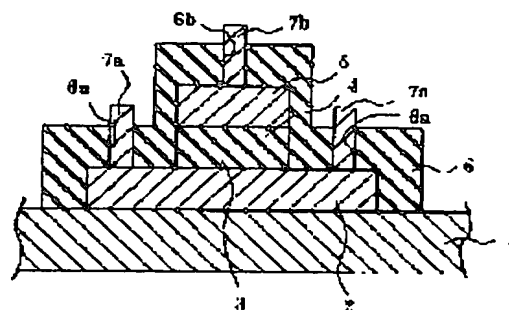
ENDO HIROSHI

(54) MAGNETIC TUNNEL JOINT ELEMENT AND MANUFACTURE OF IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic tunnel joint element and a method for manufacturing it wherein a barrier film is easily formed with no residue of a metal film nor corrosion of a lower magnetic layer, for higher magnetic tunnel resistance change rate.

SOLUTION: A lower magnetic layer 2 of Fe₇₀Co₃₀ is film-formed on a substrate 1. After a first Al film is formed to 10 Å in thickness, the first Al film is plasma-oxidized with RF plasma in an oxygen atmosphere of 50 Torr. That, a first Al-O barrier film 3 is obtained. Then, after a second Al film is formed to 10 Å in thickness on the first Al-O barrier film 3, the second Al film is plasma-oxidized with an RF plasma in the oxygen atmosphere of 50 Torr. Thus, a second Al-O barrier film 4 is obtained. Then, a lower magnetic layer 5 of Fe₇₀Co₃₀ is film-formed on the second Al-O barrier film 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(11)特許出願公開番号

特開2000-36628

(P2000-36628A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマート(参考)

H O 1 L 43/08

H O I L 43/08

Z 5 D 0 3 4

G 1 1 B 5/39

G 1 1 B 5/39

G 1 1 C 11/15

G 1 1 C 11/15

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-202922

(22) 出願日 平成10年7月17日(1998.7.17)

(71)出題人 000004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番1号

(72)発明者 林 高廣

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社
社内

(72)発明者 堀合 直

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社
社内

(74)代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

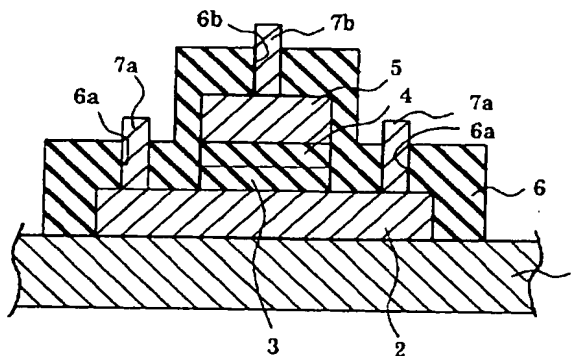
[最終頁に続く](#)

(54)【発明の名称】 磁気トンネル接合素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属膜の残存及び下磁性層の侵食が生じることなく容易にバリア膜を形成することができ、これにより、磁気トンネル抵抗変化率を高めることができる磁気トンネル接合素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1の上にFe₇₀Co₃₀からなる下磁性層2を成膜する。次に、第1のAl膜を10Åの膜厚で成膜した後、50 Torrの酸素雰囲気下において、RFプラズマにより第1のAl膜をプラズマ酸化する。これにより、第1のAl-Oバリア膜3が得られる。その後、第1のAl-Oバリア膜3の上に第2のAl膜を10Åの膜厚で成膜した後、50 Torrの酸素雰囲気下において、RFプラズマにより第2のAl膜をプラズマ酸化する。これにより、第2のAl-Oバリア膜4が得られる。その後、第2のAl-Oバリア膜4の上にFe₅₀Co₅₀からなる下磁性層5を成膜する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe、Ni及びCoからなる群から選択された少なくとも1種の磁性金属を有する下磁性層及び上磁性層と、前記下磁性層と上磁性層との間に形成されたプラズマ酸化膜からなるバリア膜とを有し、前記プラズマ酸化膜は膜厚方向に2以上の酸素濃度のピークを有することを特徴とする磁気トンネル接合素子。

【請求項2】 前記バリア膜の膜厚は10乃至100Åであることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項3】 Fe、Ni及びCoからなる群から選択された少なくとも1種の磁性金属を有する下磁性層の上にバリア膜を形成する工程と、前記バリア膜の上にFe、Ni及びCoからなる群から選択された少なくとも1種の磁性金属を有する上磁性層を形成する工程とを有し、前記バリア膜を形成する工程は、金属膜を形成した後に、この金属膜をプラズマ酸化してプラズマ酸化膜を得る工程を2回以上繰り返してプラズマ酸化膜を積層するものであることを特徴とする磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項4】 Fe、Ni及びCoからなる群から選択された少なくとも1種の磁性金属を有する下磁性層の上にバリア膜を形成する工程と、前記バリア膜の上にFe、Ni及びCoからなる群から選択された少なくとも1種の磁性金属を有する上磁性層を形成する工程とを有し、前記バリア膜を形成する工程は、金属膜を形成した後に、この金属膜を大気中で酸化して酸化膜を得る工程を2回以上繰り返して酸化膜を積層するものであることを特徴とする磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項5】 前記金属膜は5Å以上の膜厚で形成し、前記バリア膜は100Å以下の膜厚で形成することを特徴とする請求項3又は4に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項6】 前記バリア膜を形成する工程において、10乃至100 Torrの酸素分圧で前記金属膜をプラズマ酸化することを特徴とする請求項3又は5に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項7】 前記バリア膜を形成する工程において、10乃至100Wの高周波プラズマの印加電力で前記金属膜をプラズマ酸化することを特徴とする請求項3、5又は6に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項8】 前記バリア膜を形成する工程において、1回のプラズマ酸化時間を5分以下とすることを特徴とする請求項3、5、6又は7に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項9】 前記バリア膜を形成する工程において、1回のプラズマ酸化時間を10時間以下とすることを特徴とする請求項4又は5に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はMRAM (Magnetic Random Access Memory) 用の素子として好適である磁気トンネル接合素子及びその製造方法に関し、特に、磁気トンネル抵抗出力を高めることができる磁気トンネル接合素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、磁気トンネル接合を使用した磁気ヘッド及びMRAM (Magnetic Random Access Memory) についての種々の開発が進められている (USP 5650958等)。図7は従来の磁気トンネル接合素子を示す断面図である。基板21の上に下磁性層22及びバリア膜23が積層されており、バリア膜23の上にコンタクトホール24aを有する絶縁膜24が形成されている。また、コンタクトホール24aの内部におけるバリア膜23の上には、上磁性層25が形成されており、上磁性層25及び絶縁膜24の上には、コンタクトホール24aを埋設するように配線層26が形成されている。

【0003】 このように構成された磁気トンネル接合素子を、例えば記憶素子に適用した場合には、“0”又は“1”の信号を上磁性層25及び下磁性層22のスピンの向きに対応させることにより、信号を記憶することができる。

【0004】 ところで、このような磁気トンネル接合を利用した磁気ヘッド及びMRAM等を作製するためには、高い磁気抵抗変化率を有する磁気トンネル接合部を有する素子の作製が必要となっている。特に、MRAMに形成される磁気トンネル接合部においては、磁気トンネル抵抗変化率が30%以上であると共に、各素子間の絶縁抵抗のばらつきよりも大きいことが必要であるとされている。また、熱ノイズを低減させるために、バリア膜23の絶縁抵抗が50kΩ・μm²以下であることが要求される。これらのうち、磁気抵抗変化率は、バリア膜23の下側及び上側に存在する下磁性層22及び上磁性層25の分極率と、バリア膜23の膜質に依存している。

【0005】 磁性層については、一般的に、Co-Fe系等のFeを含有する磁性材料を使用して形成することにより、高い分極率を得ることができることが公知である。従って、Co-Fe系等のFeを含有する磁性材料からなる磁性層を有する磁気トンネル接合素子を形成すると、高い磁気トンネル抵抗変化率を得ることができる。

【0006】 一方、バリア膜の膜質については、上下の磁性層の磁的及び電氣的相互作用を十分に遮蔽することができる性質を有するバリア膜を形成すると、磁気トンネル接合部の抵抗変化率を高めることができる。バリア膜の材料としては、従来より、例えば、Al₂O₃等の酸化物系の材料からなるバリア膜を有する磁気トンネル

接合素子が開示されている（特開平 9-260743 号公報）。このようなバリア膜は、例えば、下磁性層の上に金属膜を作製した後に、この金属膜を自然酸化することにより形成される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、バリア膜の形成工程として金属膜の酸化工程を有する場合には、金属膜の表面から酸化が進行する構造であるので、酸化膜の成長が金属膜と下磁性層との界面まで到達せずに停止して、金属層が残留するという問題点がある。磁気トンネル接合部においては、金属膜の酸化が不十分であって、バリア膜と磁性層との界面に非磁性金属層が残留すると、磁気トンネル抵抗変化率が著しく低下する。また、自然酸化により緻密な酸化膜（バリア膜）を形成する必要がある場合には、酸化に長時間を要することがある。

【0008】更に、均質なバリア膜を形成しようとする、下磁性層とバリア膜との界面において、下磁性層が酸化されることがあり、これにより、バリア膜の膜厚方向に膜質の不均一性が生じやすくなる。一般に、Fe、Co 又は Ni 等を含有する磁性材料からなる磁性層は酸化されやすいので、このような下磁性層が局部的に酸化された場合には、磁性層中の酸素の存在によりその分極率が著しく低下して、磁気トンネル抵抗変化率が低下する。従って、Fe、Co 又は Ni 等を含有する磁性層と、酸化物系材料からなるバリア膜とを組み合わせ、磁気トンネル接合部を形成することは困難である。

【0009】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、金属膜の残存及び下磁性層の侵食が生じることなく容易にバリア膜を形成することができ、これにより、磁気トンネル抵抗変化率を高めることができる磁気トンネル接合素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る磁気トンネル接合素子は、Fe、Ni 及び Co からなる群から選択された少なくとも 1 種の磁性金属を有する下磁性層及び上磁性層と、前記下磁性層と上磁性層との間に形成されたプラズマ酸化膜からなるバリア膜とを有し、前記プラズマ酸化膜は膜厚方向に 2 以上の酸素濃度のピークを有することを特徴とする。

【0011】このバリア膜の膜厚は 10 乃至 100 Å であることが好ましい。

【0012】本発明に係る磁気トンネル接合素子の製造方法は、Fe、Ni 及び Co からなる群から選択された少なくとも 1 種の磁性金属を有する下磁性層の上にバリア膜を形成する工程と、前記バリア膜の上に Fe、Ni 及び Co からなる群から選択された少なくとも 1 種の磁性金属を有する上磁性層を形成する工程とを有し、前記バリア膜を形成する工程は、金属膜を形成した後に、こ

の金属膜をプラズマ酸化してプラズマ酸化膜を得る工程を 2 回以上繰り返してプラズマ酸化膜を積層するものであることを特徴とする。

【0013】この金属膜は 5 Å 以上の膜厚で形成し、バリア膜は 100 Å 以下の膜厚で形成することが好ましい。また、前記バリア膜を形成する工程において、10 乃至 100 Torr の酸素分圧で前記金属膜をプラズマ酸化することが好ましく、更に、10 乃至 100 W の高周波プラズマの印加電力で前記金属膜をプラズマ酸化することが好ましい。更にまた、前記バリア膜を形成する工程において、1 回のプラズマ酸化時間を 5 分以下とすることが望ましい。

【0014】本発明に係る他の磁気トンネル接合素子の製造方法は、Fe、Ni 及び Co からなる群から選択された少なくとも 1 種の磁性金属を有する下磁性層の上にバリア膜を形成する工程と、前記バリア膜の上に Fe、Ni 及び Co からなる群から選択された少なくとも 1 種の磁性金属を有する上磁性層を形成する工程とを有し、前記バリア膜を形成する工程は、金属膜を形成した後に、この金属膜を大気中で酸化して酸化膜を得る工程を 2 回以上繰り返して酸化膜を積層するものであることを特徴とする。

【0015】この場合にも、金属膜は 5 Å 以上の膜厚で形成し、バリア膜は 100 Å 以下の膜厚で形成することが好ましい。更に、前記バリア膜を形成する工程において、1 回の酸化時間を 10 時間以下とすることが望ましい。

【0016】本発明においては、下磁性層の上にバリア膜を形成する工程として、金属膜を形成した後に、この金属膜を上述のいずれかの方法により酸化する工程を 2 回以上繰り返して、酸化膜を積層するものとしている。これにより、下磁性層とバリア膜との界面における金属膜の残存、又は酸素による下磁性層の侵食が発生することを防止することができるので、両磁性層の分極率を損なうことなく磁気トンネル抵抗変化率を例えば 30 % 以上に向上させることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係る磁気トンネル接合素子の製造方法について、添付の図面を参照して具体的に説明する。図 1 は本発明の実施例に係る磁気トンネル接合素子を示す断面図である。図 1 に示すように、熱酸化処理 Si 基板 1 の上に、Fe₇₀Co₃₀ からなる下磁性層 2 が 200 Å の膜厚で選択的に形成されている。また、下磁性層 2 の上に第 1 の Al-O バリア膜 3 が選択的に形成されており、第 1 の Al-O バリア膜 3 の上に、第 2 の Al-O バリア膜 4 及び Fe₅₀Co₅₀ からなる上磁性層 5 が積層されている。更に、これらの下磁性層 2、第 1 の Al-O バリア膜 3、第 2 の Al-O バリア膜 4 及び上磁性層 5 を覆う領域に、SiO₂ からなる絶縁膜 6 が形成されている。

【0018】絶縁膜6には、下磁性層2に接する領域に下磁性層2の表面を露出する開口部6aが設けられていると共に、上磁性層5に接する領域に上磁性層5の表面を露出する開口部6bが設けられている。更にまた、開口部6a及び6bを埋設するように、下磁性層2に電氣的に接続されたCu電極7aと上磁性層5に電氣的に接続されたCu電極7bとが形成されている。このようにして、MRAMの磁気トンネル接合素子が構成されている。

【0019】次に、図1に示す磁気トンネル接合素子の第1の製造方法について説明する。まず、予めアセトンにより洗浄した6インチの熱酸化処理Si基板1をマグネトロンスパッタ装置に取り付ける。このスパッタ装置には、予め、Fe₇₀Co₃₀からなる3インチのターゲット、Fe₅₀Co₅₀からなる3インチのターゲット、Alからなる3インチのターゲット、SiO₂からなる3インチのターゲット、及びCuからなる3インチのターゲットが配設されている。

【0020】次いで、スパッタ装置の真空チャンバを 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下でRF電源を使用して、Si基板1を200Wの電力で5分間洗浄する。その後、4mTorrのArガス雰囲気下において、DC電源を使用して、電力を100W、成膜速度を60Å/分として、Si基板1上にFe₇₀Co₃₀膜を200Åの膜厚で成膜する。その後、4mTorrのArガス雰囲気下において、DC電源を使用して、電力を20W、成膜速度を24Å/分として、Fe₇₀Co₃₀膜上に第1のAl膜を10Åの膜厚で成膜する。その後、基板1を真空容器内に移動させた後、50Torrの酸素雰囲気下において、50WのRF(Radio frequency)プラズマにより第1のAl膜に対して2分間の酸化処理を実施する。これにより、第1のAl-O膜が得られる。

【0021】その後、再度、所定の真空度を保った搬送用チャンバに基板1を一旦移した後、スパッタ装置の真空チャンバ内に設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下で、DC電源を使用して、電力を20W、成膜速度を24Å/分として、第1のAl-O膜上に第2のAl膜を10Åの膜厚で成膜する。その後、基板1を真空容器内に移動させた後、50Torrの酸素雰囲気下において、50WのRFプラズマにより第2のAl膜に対して2分間の酸化処理を実施する。これにより、第2のAl-O膜が得られる。なお、真空容器と真空チャンバとは同一のチャンバであってもよい。

【0022】その後、再度、スパッタ装置の真空チャンバ内に基板1を設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下で、DC電源を使用して、電力を100W、成膜速度を75Å/分として、第2のAl-O膜上

にFe₅₀Co₅₀膜を200Åの膜厚で成膜する。

【0023】その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなるMRAM下磁性膜用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使用して、Fe₇₀Co₃₀膜を所望の形状にエッチングすることにより、下磁性層2を得る。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、下磁性膜用マスクパターンを除去する。その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなるMRAM磁気トンネル接合部用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使用して、第1及び第2のAl-O膜並びにFe₅₀Co₅₀膜を所望の形状にエッチングすることにより、第1のAl-Oバリア膜3、第2のAl-Oバリア膜4及び上磁性層5を得る。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、磁気トンネル接合部用マスクパターンを除去する。

【0024】その後、先のスパッタ装置の真空容器内に基板1を設置し、真空容器内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、5mTorrのArガス雰囲気下でRF電源により、電力を1kW、成膜速度を120Å/分として、SiO₂絶縁膜を1000Åの膜厚で成膜することにより、SiO₂からなる絶縁膜6を得る。

【0025】その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなる上下電極取り出し孔用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使用して絶縁膜6に開口部6a及び6bを設ける。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、上下電極取り出し孔用マスクパターンを除去する。

【0026】その後、スパッタ装置の真空チャンバ内に基板1を設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下で、DC電源を使用して、電力を100W、成膜速度を100Å/分として、Cu膜を3000Åの膜厚で成膜する。その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなる上電極用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使用して、上電極を形成する。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、上電極用マスクパターンを除去し、MRAM用の磁気トンネル素子を得る。

【0027】次に、図1に示す磁気トンネル接合素子の第2の製造方法について説明する。まず、予めアセトンにより洗浄した6インチの熱酸化処理Si基板1をマグネトロンスパッタ装置に取り付ける。このスパッタ装置には、予め、Fe₇₀Co₃₀からなる3インチのターゲット、Fe₅₀Co₅₀からなる3インチのターゲット、Alからなる3インチのターゲット、SiO₂からなる3インチのターゲット、及びCuからなる3インチのターゲットが配設されている。

【0028】次いで、スパッタ装置の真空チャンバを 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mT

orrのArガス雰囲気下でRF電源を使用して、Si基板1を200Wの電力で5分間洗浄する。その後、4mTorrのArガス雰囲気下において、DC電源を使用して、電力を100W、成膜速度を60Å/分として、Si基板1上にFe₇₀Co₃₀膜を200Åの膜厚で成膜する。その後、4mTorrのArガス雰囲気下において、DC電源を使用して、電力を20W、成膜速度を24Å/分として、Fe₇₀Co₃₀膜上に第1のAl膜を10Åの膜厚で成膜する。その後、基板1をスパッタ装置から取り出し、30℃の大気中に8時間放置して酸化処理を行う。これにより、第1のAl-O膜が得られる。

【0029】その後、再度、スパッタ装置に基板1を設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下で、DC電源を使用して、電力を20W、成膜速度を24Å/分として、第1のAl-O膜上に第2のAl膜を10Åの膜厚で成膜する。その後、基板1をスパッタ装置から取り出し、30℃の大気中に8時間放置して酸化処理を行う。これにより、第2のAl-O膜が得られる。

【0030】その後、再度、スパッタ装置の真空チャンバ内に基板1を設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下で、DC電源を使用して、電力を100W、成膜速度を75Å/分として、第2のAl-O膜上にFe₉₀Co₁₀膜を200Åの膜厚で成膜する。

【0031】その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなるMRAM下磁性膜用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使用して、Fe₇₀Co₃₀膜を所望の形状にエッチングすることにより、下磁性層2を得る。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、下磁性膜用マスクパターンを除去する。その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなるMRAM磁気トンネル接合部用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使用して、第1及び第2のAl-O膜並びにFe₉₀Co₁₀膜を所望の形状にエッチングすることにより、第1のAl-Oバリア膜3、第2のAl-Oバリア膜4及び上磁性層5を得る。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、磁気トンネル接合部用マスクパターンを除去する。

【0032】その後、スパッタ装置の真空チャンバ内に基板1を設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、5mTorrのArガス雰囲気下で、RF電源を使用して、電力を1kW、成膜速度を120Å/分として、SiO₂絶縁膜を1000Åの膜厚で成膜することにより、SiO₂からなる絶縁膜6を得る。その後、フォトリソグラフィ技術を使用して、有機レジスト膜からなる上下電極取り出し孔用マスクパターンを基板上に形成し、イオンミリング装置を使

用して、絶縁膜6に開口部6a及び6bを設ける。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールにより、上下電極取り出し孔用マスクパターンを除去する。

【0033】その後、再度フォトリソグラフィ技術を使用して、レジスト膜からなるCu電極用マスクパターンを基板上に形成する。その後、スパッタ装置の真空チャンバ内に基板1を設置し、真空チャンバ内を 1.0×10^{-7} Torr以下に真空排気した後、4mTorrのArガス雰囲気下で、DC電源を使用して、電力を100W、成膜速度を100Å/分として、Cu膜を3000Åの膜厚で成膜する。その後、ことにより、SiO₂からなる絶縁膜6を得る。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールを使用して、Cu電極用マスクパターンを除去することにより、MRAM用の磁気トンネル接合素子が得られる。

【0034】このようにして形成された磁気トンネル接合素子について、バリア膜の構造を以下に詳細に説明する。図2乃至図4は縦軸にX線電子分光法(XPS)による相対強度をとり、横軸にバリア膜表面からの深さをとって、バリア膜の膜厚方向におけるAl、O及びCoの濃度分布を示すグラフ図である。但し、図2は本実施例に示すように、50Åの膜厚のAl膜の形成及び酸化処理を2回実施することにより形成した100Åの膜厚のバリア膜について示している。また、図3及び図4は、夫々、従来のプラズマ酸化法、自然酸化法により形成した100Åの膜厚のバリア膜について示している。

【0035】図2に示すように、本実施例においては、膜厚方向における酸素濃度が一定ではなく、バリア膜の表面から50Åの深さの領域で酸素濃度が上昇している。また、1段ずつの酸化の深さは約50Åであり、磁性層への酸素の混入は殆どない。また、図3に示すように、従来のプラズマ酸化法を使用してAl膜を酸化すると、プラズマ酸化法は酸化力が極めて強いので、バリア膜を酸化させるだけでなく、下磁性層に多量の酸素を混入させてしまう。従って、Fe₉₀Co₁₀の分極率を有効に利用することができず、磁気トンネル抵抗変化率が低下する。更に、図4に示すように、従来の自然酸化法を使用してAl膜を酸化すると、緻密な酸化膜が形成されるが、約50Å以上の酸化膜の形成は不可能となる。従って、バリア膜内に多量の金属Alが残存し、バリア膜と磁性層との界面が形成されないため、磁気トンネル抵抗変化率は減少する。

【0036】このように、本実施例においては、Al膜を形成した後にこのAl膜をプラズマ酸化又は大気酸化する工程を2回繰り返すことにより、バリア膜を形成している。これにより、図2に示すように、下磁性層とバリア膜との界面におけるAl膜の残存、又は酸素による下磁性層の浸食が発生することを防止することができるので、両磁性層の分極率を高めることができ、磁気トンネル抵抗変化率を向上させることができる。

【0037】なお、磁気トンネル接合素子を製造する方法として、A1膜を形成した後にこのA1膜を酸化して酸化膜を得る工程を複数回繰り返して、純酸素雰囲気中でバリア膜を形成する多段酸化法を利用することは公知である(P.K.Wong et al., High conductance magnetoresistive tunnel junctions with multiply oxidized barrier, J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 11, June 1998)。しかし、この多段酸化法のみを使用しても、バリアの絶縁抵抗が $1\text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以上とならず、十分な磁気抵抗変化率を発現させることができない。

【0038】本発明においては、下磁性層とバリア膜との界面におけるA1膜の残存、及び酸素による下磁性層の浸食を完全に防止するので、下磁性層にも、高い分極率を得ることができるFe、Co又はNi等を含有する磁性材料を使用することができる。従って、優れた特性を有する磁気トンネル接合素子を得ることができる。

【0039】上述の本実施例においては、Co-Fe系の磁性層及びA1-Oからなるバリア膜を有する磁気トンネル接合素子について説明したが、本発明においては、磁性層及びバリア膜の材料はこれに限定されるものではない。例えば、磁性層の材料としては、Fe、Co及びNiのうち、少なくとも1種を含有する合金、金属間化合物、酸化物並びに窒化物を使用することができる。また、本発明において、下磁性層及び上磁性層の膜厚が、夫々5Å未満であると、連続膜が形成されずに、島状に不連続な層が形成されることがある。一方、下磁性層及び上磁性層の膜厚が、夫々500Åを超えると、膜表面が荒れてバリア膜又は層間絶縁膜の均質性が乱れることがある。従って、本発明において、下磁性層及び上磁性層の膜厚は、夫々5乃至500Åとすることが好ましい。

【0040】更に、本発明においては、各段階におけるA1膜の膜厚が5Å未満であると、連続膜が形成されずに、島状に不連続なA1膜が形成されることがある。一方、バリア膜の総膜厚が100Åを超えると、バリア膜の障壁を超えるトンネル電流が流れなくなることがある。従って、本発明においては、各段階におけるA1膜の膜厚は5Å以上、バリア膜の総膜厚は100Å以下とすることが好ましい。なお、バリア膜をより一層薄く形成して、トンネル電流の透過率を上昇させると、磁気トンネル抵抗変化率を高めることができる。従って、バリア膜の総膜厚が10乃至20Åであると、より一層好ましい。

【0041】更にまた、本発明におけるA1膜のプラズマ酸化条件については、酸素の分圧が10 Torr未満であると、安定なプラズマ状態を得ることができず、A1膜の酸化が不十分となってバリア膜として不完全なものとなる。一方、酸素の分圧が100 Torrを超えると、過剰の酸化によってバリア膜の抵抗が上昇して、バリア膜の絶縁抵抗が $50\text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下と

ならないことがある。また、高周波プラズマの出力が10 W未満であると、A1膜の酸化が不十分となってバリア膜が不完全なものとなる。一方、高周波プラズマの出力が100 Wを超えると、過剰の酸化によってバリア膜の抵抗が上昇し、バリア膜の絶縁抵抗が $50\text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下とならないことがある。更に、プラズマ酸化時間が5分を超えると、過剰の酸化によってバリア膜の抵抗が上昇して、バリア膜の絶縁抵抗が $50\text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下とならないことがある。従って、プラズマ酸化によりバリア膜を形成する際には、酸素の分圧を10乃至100 Torrとすることが好ましく、また、高周波プラズマの出力を10乃至100 Wとすることが好ましく、プラズマ酸化時間を5分以下としたバリア膜を積層することが望ましい。

【0042】また、本発明におけるA1膜の大気中酸化条件については、雰囲気温度が15℃未満であると、A1膜の酸化が不十分となってバリア膜として不完全なものとなる。一方、雰囲気温度が70℃を超えると、過剰の酸化によってバリア膜の抵抗が上昇し、バリア膜の絶縁抵抗が $50\text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下とならないことがある。大気中酸化の場合には、大気に触れた瞬間に酸化が進行してバリア膜が形成される場合がある一方で、大気中酸化時間が10時間を超えると、過剰の酸化によってバリア膜の抵抗が上昇し、バリア膜の絶縁抵抗が $50\text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下とならないことがある。従って、大気中酸化によりバリア膜を形成する際には、雰囲気温度が15乃至70℃の大気中で酸化することが好ましく、大気中酸化の時間を10時間以下としたバリア膜を積層することが望ましい。

【0043】更にまた、上述の本実施例においては、スパッタ法により各層を成膜したが、本発明においては、各層の成膜方法については特に限定するものではなく、例えば、真空蒸着法、分子線エピタキシー法及びMOCVD法等を使用することができる。また、本発明においては、酸化方法についても、酸素を含有するガス雰囲気中でプラズマ酸化又は大気中酸化する方法の他に、純酸素雰囲気中でプラズマ酸化する方法等を使用することができる。また、プラズマ酸化と大気中酸化とを組み合わせる酸化を行ってもよい。

【0044】更にまた、本発明方法により製造される磁気トンネル接合素子は、MRAMのみに適用されるものではなく、磁気トンネル接合素子を利用する磁気ヘッド等にも適用することができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例方法により製造した磁気トンネル接合素子について、その比較例と比較して具体的に説明する。本実施例方法により製造した図1に示す構造の磁気トンネル接合素子について、定電流電源及び磁界発生装置を使用した磁場中直流四端子法により、磁気抵抗特性を評価した。但し、実施例No. 1は、1

0 Åの膜厚のAl膜を形成してこれをプラズマ酸化した後、再度10 Åの膜厚のAl膜を形成してこれをプラズマ酸化することにより、総膜厚が20 Åのバリア膜を形成したものである。一方、比較例No. 2は、2 Åの膜厚のAl膜を形成してこれをプラズマ酸化した後、再度2 Åの膜厚のAl膜を形成してこれをプラズマ酸化することにより、総膜厚が4 Åのバリア膜を形成したものである。

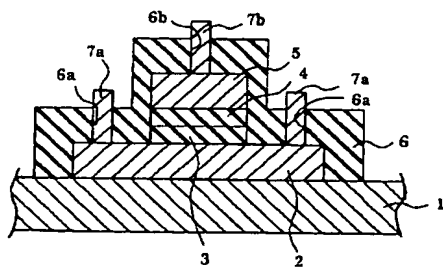
【0046】図5及び図6は縦軸に磁気トンネル接合素子の素子抵抗をとり、横軸に外部磁場をとって、素子抵抗と外部磁場との関係を示すグラフ図である。但し、図5は実施例No. 1の磁気トンネル接合素子について評価した結果を示し、図6は比較例No. 2の磁気トンネル接合素子について評価した結果を示す。図5に示すように、実施例No. 1は $38.8 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ の素子抵抗が得られ、磁気トンネル抵抗変化率は31.2%となった。一方、図6に示すように、比較例No. 2については有効なバリア膜を形成することができず、磁気トンネル抵抗変化を確認することができなかった。

【0047】

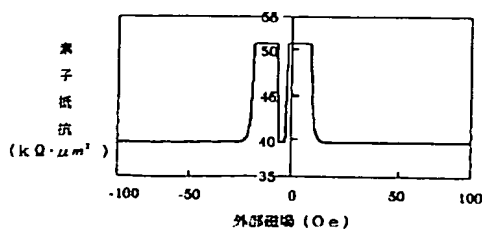
【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、金属膜を形成した後にこの金属膜をプラズマ酸化又は大気中酸化する工程を2回以上繰り返すことによりバリア膜を形成するので、バリア膜の両面における磁性層の分極率が損われることがなく、これにより、磁気トンネル抵抗変化率が30%以上であると共に、絶縁抵抗が $50 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下である磁気トンネル接合素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図5】



【図1】 本発明の実施例に係る磁気トンネル接合素子を示す断面図である。

【図2】 縦軸にX線電子分光法による相対強度をとり、横軸にバリア膜表面からの深さをとって、バリア膜の膜厚方向におけるAl、O及びCoの濃度分布を示すグラフ図である。

【図3】 縦軸にX線電子分光法による相対強度をとり、横軸にバリア膜表面からの深さをとって、バリア膜の膜厚方向におけるAl、O及びCoの濃度分布を示すグラフ図である。

【図4】 縦軸にX線電子分光法による相対強度をとり、横軸にバリア膜表面からの深さをとって、バリア膜の膜厚方向におけるAl、O及びCoの濃度分布を示すグラフ図である。

【図5】 縦軸に磁気トンネル接合素子の素子抵抗をとり、横軸に外部磁場をとって、素子抵抗と外部磁場との関係を示すグラフ図である。

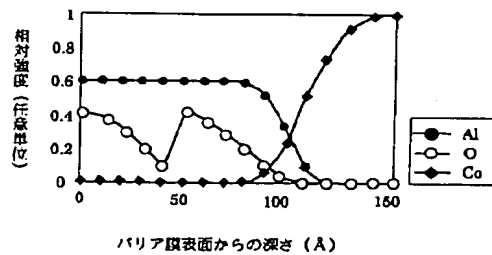
【図6】 縦軸に磁気トンネル接合素子の素子抵抗をとり、横軸に外部磁場をとって、素子抵抗と外部磁場との関係を示すグラフ図である。

【図7】 従来の磁気トンネル接合素子を示す断面図である。

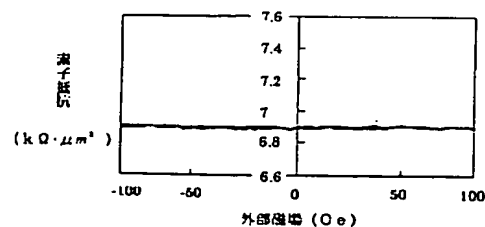
【符号の説明】

1 ; Si基板 2, 2 2 ; 下磁性層 3, 4, 2
3 ; バリア膜 5, 2 5 ; 上磁性層 6, 2 4 ; 絶縁膜
6 a, 6 b ; 開口部 7 a, 7 b ; Cu電極
2 1 ; 基板 2 4 a ; コンタクトホール 2
6 ; 配線層

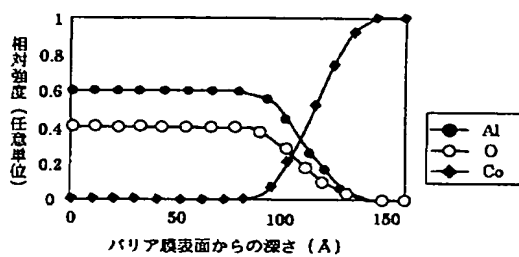
【図2】



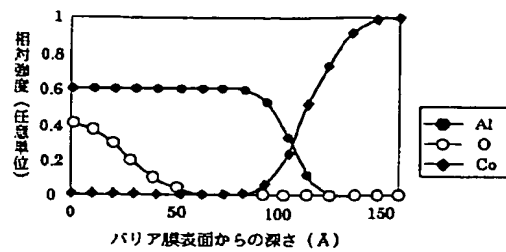
【図6】



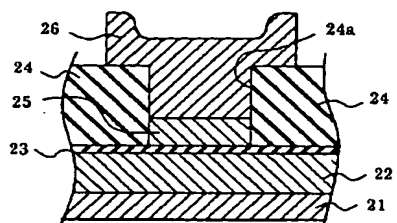
【図3】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 博史

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

Fターム(参考) 5D034 BA03 BA15 DA04 DA07